

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-161374

(43)Date of publication of application : 15.12.1980

(51)Int.Cl.

H01M 4/60
H01M 4/06
// H01M 6/06
H01M 6/14
H01M 6/18

(21)Application number : 54-069731

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 04.06.1979

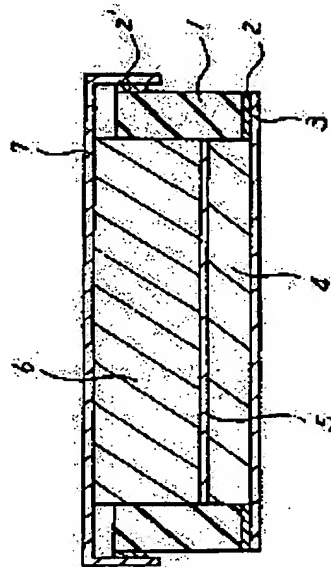
(72)Inventor : MIZOGUCHI KATSUHIRO
KIZAKI TAKASHI
SUZUKI TETSUO
SANADA KUKI
IWAMURA TADAROU
MATSUBAYASHI TOSHIO
TANABE KIICHI
KAWAI ATSUSHI

(54) CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cell of a high energy density by using an organic compound, e.g., benzoquinone, etc., as the positive electrode active material of a cell using an alkali or alkaline earth metal as a negative electrode active material.

CONSTITUTION: The stainless steel bottom plate 3 serving as a negative electrode is welded to the bottom of the ceramic ring 1 through the Kovar ring 2. then, the container is filled with the negative electrode active material 4 of an alkali or alkaline earth metal. e.g., lithium, and then on the active material 4, the positive electrode active material 6 is provided through the separator or solid electrolyte layer 5 impregnated with an electrolyte solution. Then, the container is covered with the stainless steel cover 7 and then airtightly sealed up through the Kovar ring 2' to form a cell. The positive electrode active material 6 used in such a cell includes 1,4- benzoquinone, 1,2-benzoquinone, or the derivatives of these.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—161374

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)12月15日

H 01 M 4/60

2117—5H

発明の数 3

// H 01 M 4/06

6821—5H

審査請求 未請求

6/06

6821—5H

6/14

6821—5H

6/18

6821—5H

(全 8 頁)

⑭ 電 池

① 特 願 昭54—69731

② 出 願 昭54(1979)6月4日

⑦ 発 明 者 溝口勝大
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

⑧ 発 明 者 木崎誉志
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

⑨ 発 明 者 鈴木哲雄
東京都港区芝五丁目33番1号日

本電気株式会社内

⑩ 発 明 者 真田 茎
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

⑪ 発 明 者 岩村匡郎
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

⑫ 出 願 人 日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目33番1号

⑬ 代 理 人 弁理士 内原晋

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

電 池

2. 特許請求の範囲

1. アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陰極活物質とし、陽極活物質と前記陰極活物質との間に電解質溶液を介在させた電池において、前記陽極活物質として1, 4-ベンゾキノン若しくはその誘導体又は1, 2-ベンゾキノン若しくはその誘導体を用いたことを特徴とする電池。

2. アルカリ金属を陰極活物質とし、陽極活物質と前記陰極活物質との間に固体電解質を介在させた電池において前記陽極活物質として1, 4-ベンゾキノン若しくはその誘導体又は1, 2-ベンゾキノン若しくはその誘導体を用いたことを特徴とする電池。

3. アルカリ金属を陰極活物質とし、陽極活物質

と前記陰極活物質との間に前記陰極物質と陽極活物質との反応によって生成したアルカリ金属塩を固体電解質として介在させた電池において、前記陽極活物質として1, 4-ベンゾキノン若しくはその誘導体又は1, 2-ベンゾキノン若しくはその誘導体を用いたことを特徴とする電池。

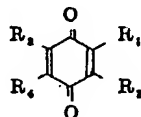
3. 発明の詳細な説明

本発明は電池に関し、とくに陽極活物質として有機物を使用した電池に関する。

一般的に、電子機器に搭載される電池は高エネルギー密度、高信頼度、長寿命が要求されている。従来この要請に答えるべく、Ni-Cd 電池、酸化銀電池、水銀電池、リチウム電池等が用いられている。しかし、これらの電池は構成材料が有害重金属であったり、あるいは希有金属であったりして公害あるいは資源に関して懸念があった。さらに加えてエネルギー密度がせいぜい100WH/kg程度であり、この点も電子機器からの要請を満たすに至っていない。

本発明の目的は上記欠点を除き、希有資源を用いることなく、公害発生源ともならず、高エネルギー密度で高信頼度を有する電池を提供することにある。

本発明によればアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陰極活物質とし、一般式



(式中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 は同一もしくは異なり、水素、塩素、臭素、ヨウ素、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、ニトロ基、水酸基のいずれかを表わす) で示される 1, 4-ベンゾキノン又はその誘導体を陽極活物質とし、電解質溶液を前記陰極活物質と陽極活物質との間に介在させたことを特徴とする電池が得られる。

また本発明によればアルカリ金属を陰極活物質

- 3 -

る電池が得られる。

とくに本発明によればアルカリ金属を陰極活物質とし、上記第 2 番目に示された一般式で示される 1, 2-ベンゾキノン又はその誘導体を陽極活物質とし、前記陰極活物質と陽極活物質との間に固体電解質又は前記陰極活物質と陽極活物質との反応によって生成した 1, 2-ベンゾキノン又はその誘導体のアルカリ金属塩を固体電解質として介在させたことを特徴とする固体電池が得られる。

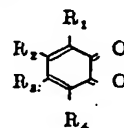
以下本発明の電池の構成を図面を用いて説明する。

第 1 図は本発明の電池の基本的構成を示す断面図である。セラミック製リング 1 の底面に陰極となるステンレス鋼製底板 3 をコパール製リング 2 を介して溶着する。このようにして形成された容器内のステンレス鋼製底板 3 の上に陰極活物質 4 を充填する。この陰極活物質 4 上には電解質層 5 を介して陽極活性物質が設けられる。以下では、電解質層 5 として電解質溶液を採用する場合(Ⅰ)と、固体電解質を採用する場合(Ⅱ)と、陰極活物質 4 と

- 5 -

とし、上記一般式で示される 1, 4-ベンゾキノン又はその誘導体を陽極活物質とし、前記陰極活物質と陽極活物質との間に、固体電解質又は前記陰極活物質と陽極活物質との反応によって生成した 1, 4-ベンゾキノン又はその誘導体のアルカリ金属塩を固体電解質として介在させたことを特徴とする固体電池が得られる。

さらに本発明によればアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陰極活物質とし、一般式



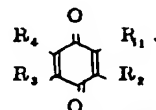
(式中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 は同一もしくは異なり、水素、ハロゲン、アルコキシ基のいずれかを表わす)

で示される 1, 2-ベンゾキノン又はその誘導体を陽極活物質とし、電解質溶液を前記陰極活物質と陽極活物質との間に介在させたことを特徴とす

- 4 -

陽極活物質 6 との反応で生成した固体電解質を採用する場合(Ⅲ)との 3 通りについてそれぞれ実施例で説明する。なお、陰極活物質 4 としては、上記(Ⅱ)、(Ⅲ)の場合にはアルカリ金属が選ばれ、(Ⅰ)の場合にはアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはこれら金属を含む合金のなかから選ばれる。充填される陰極活物質の形状は粉末状でも板状でもさしつかえない。

本発明の陽極活物質のひとつは下式の一般式で示され、



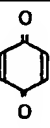
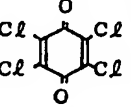
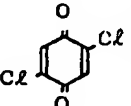
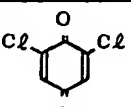
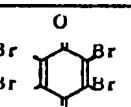
R_1 , R_2 , R_3 , R_4 は水素、塩素、臭素、ヨウ素、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、ニトロ基、水酸基から成る群から選ばれるものである。これらの陽極活物質を、化学式を用いて表にしたものが第 1 表である。

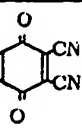
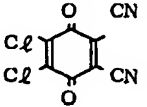
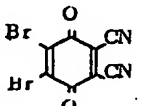
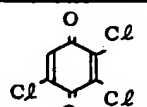
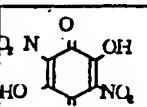
以下余白

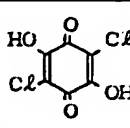
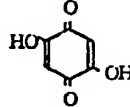
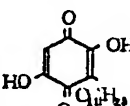
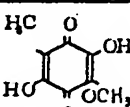
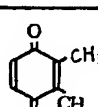


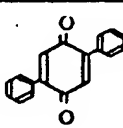
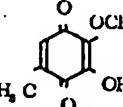
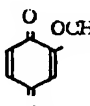
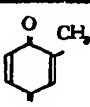
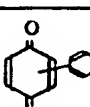
- 6 -

第1表

番号	化学式
1 1	
1 2	
1 3	
1 4	
1 5	

番号	化学式
1 6	
1 7	
1 8	
1 9	
1 10	

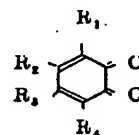
番号	化学式
1 11	
1 12	
1 13	
1 14	
1 15	

番号	化学式
1 16	
1 17	
1 18	
1 19	
1 20	

- 7 -

- 8 -

また本発明の他の陽極活性物質は下式の一般式で示され、

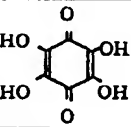
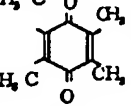
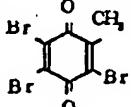
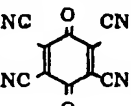
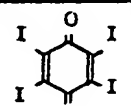


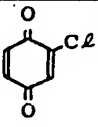
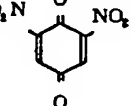
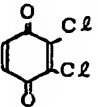
R_1, R_2, R_3, R_4 は水素、ハロゲン、アルコキシシル基、から成る群から選ばれるものである。

これらの陽極活性物質を、化学式を用いて表にしたものが第2表である。

以下余白



番号	化学式
1 21	
1 22	
1 23	
1 24	
1 25	

番号	化学式
1 26	
1 27	
1 28	

- 9 -

-345-

-10-

表 2

番号	化学式
2 1 1	
2 1 2	
2 1 3	
2 1 4	

-11-

のカーボンを混合した重さ0.3gの陽極活物質6の粉末を全圧5トンの圧力でプレスして、直径19.8mmのタブレットを形成し、これを容器内に挿入した。つづいて、カップ状のステンレス鋼製蓋7を覆せて、嵌合した後、全圧10kgの荷重を加えた状態で嵌合部をシーム溶接し、密封する。なお、陰極活物質4を挿入以後の製作工程はすべて乾燥アルゴン雰囲気中で実施した。

以上の工程によって製作した各電池の初期特性を、陰極活物質4がリチウム、亜鉛、マグネシウムとして、それぞれ電解質溶液に濃度1モル/lの過塩素酸リチウム、炭酸プロピレン溶液、塩化アンモニウムの飽和水溶液、濃度1モル/lの過塩素酸マグネシウム-炭酸プロピレン溶液を使用した場合について第1表、第2表に示す。なお、これら表中の番号は第1表、第2表の陽極活物質6の番号と対応している。

以下余白

-13-

〔I-A〕

まず、電解質層5として電解質溶液を用いた場合の一実施例を示す。

厚さ0.2mm、直径23mmの外周部に巾2mmで無電解ニッケルめっきを施したステンレス鋼製底板3を製作した。また厚さ0.2mmで内径23.6mmのカップ状の円筒部内壁に無電解ニッケルめっきを施したステンレス鋼製蓋7を製作した。つづいて、外径23mm、高さ1.2mm、肉厚1.5mmのセラミック筒の下端部と上端部の外周に上端部から0.3mmの幅でメタライズ処理後、下端部と上端部外周のメタライズ部にそれぞれ厚さ0.2mmのコパール製リング2、2'を銀ろう付けしたセラミック製リング1を製作した。このセラミック製リング1の下端面にステンレス鋼製底板3をシーム溶接した。つぎに厚さ0.2mm、直径20mmの陰極物質4を挿入した。

次に電解質溶液を含浸させた外径20mm、厚さ0.2mmの多孔性ポリプロピレン不織布のセパレータ(5)を挿入した。次に、あらかじめ5wt%

-12-

表 1-1 表

番号	リチウム		亜鉛		マグネシウム	
	開路電圧 (ボルト)	閉路電圧 (ミリアンペア)	開路電圧 (ボルト)	閉路電圧 (ミリアンペア)	開路電圧 (ボルト)	閉路電圧 (ミリアンペア)
1-1	2.6	6.5	1.5	1.5	1.6	3.5
1-2	2.7	1.2	2.5	2.5	1.7	4.5
1-3	2.6	1.0	3.0	3.0	1.7	3.5
1-4	2.6	1.7	1.5	1.5	1.6	3.5
1-5	2.8	1.83	2.5	2.5	1.7	5.0
1-6	2.9	1.90	3.0	3.0	1.7	4.0
1-7	2.7	1.85	2.5	2.5	1.7	4.5
1-8	2.7	1.75	2.5	2.5	1.8	3.5
1-9	2.6	1.5	3.0	3.0	1.6	6.0
1-10	2.2	5.0	2.0	2.0	1.5	3.0
1-11	2.5	8.5	3.5	3.5	1.6	4.5
1-12	2.6	1.2	3.0	3.0	1.6	3.5
1-13	2.4	6.5	2.0	2.0	1.5	3.0
1-14	2.5	5.5	3.0	3.0	1.6	4.0
1-15	2.6	5.5	2.5	2.5	1.5	3.5
1-16	2.5	7.5	2.0	2.0	1.7	2.5

-14-

第 1 - 1 表

番 号	リチウム		亜鉛		マグネシウム	
	開放電圧 (ボルト)	閉路電流 (ミリアンペア)	開放電圧 (ボルト)	閉路電流 (ミリアンペア)	開放電圧 (ボルト)	閉路電流 (ミリアンペア)
1-17	2.6	8.5	0.75	3.0	1.6	4.0
1-18	2.5	9.5	0.85	2.5	1.6	5.0
1-19	2.4	8.5	0.75	3.5	1.7	4.5
1-20	2.5	7.5	0.85	2.5	1.7	5.0
1-21	2.6	10.0	0.80	3.0	1.6	5.5
1-22	2.6	16.0	0.75	1.5	1.6	4.0
1-23	2.5	17.0	0.80	2.0	1.7	4.5
1-24	2.9	18.0	0.90	3.0	1.8	5.5
1-25	2.8	17.0	0.87	2.0	1.7	3.5
1-26	2.7	9.5	0.85	3.5	1.6	5.0
1-27	2.3	6.5	0.75	2.0	1.6	3.0
1-28	2.5	8.5	0.75	2.5	1.6	4.0

- 15 -

これらの電池を30mAの軽負荷で放電可能な全電力計測した結果、100~200WH/kg程度のエネルギー密度を有しており、マンガン電池、水銀電池、あるいは酸化銀電池のそれが20~100WH/kg程度であるから本発明が極めて優れていることは明白である。また、本実施例ではリチウム、亜鉛、マグネシウム金属が陰極活物質である場合のみについて述べたが、その他のアルカリ金属、アルカリ土類金属、あるいはそれらを含む合金の場合においても同様な効果があることが認められた。

〔Ⅱ-A〕

次に、電解質層5として固体電解を用いる場合の一実施例を説明する。

セラミック製リング1の下端面にステンレス鋼製底板3をシーム溶接するところまでは上記実施例〔Ⅰ-A〕と同一である。つぎに厚さ0.2mm、直径19.5mmのリチウム金属を挿入し陰極活物質4とした。

本実施例では固体電解質としてイオン伝導度の

- 17 -

第 1 - 2 表

番 号	リチウム		亜鉛		マグネシウム	
	開放電圧 (ボルト)	短絡電流 (ミリアンペア)	開放電圧 (ボルト)	短絡電流 (ミリアンペア)	開放電圧 (ボルト)	短絡電流 (ミリアンペア)
2-1	2.5	7.5	0.80	2.5	1.7	6.0
2-2	2.4	6.5	0.80	2.0	1.5	5.0
2-3	2.7	9.0	0.85	3.0	1.6	5.5
2-4	2.5	8.5	0.90	3.0	1.7	4.5

- 16 -

の比較的高いヨウ化リチウムを選んだ。このヨウ化リチウム100mgを全圧5トンの圧力でプレスし、直径19.8mmの固体電解質5のタブレットを形成した。この固体電解質5のタブレットを上記の容器内に挿入された陰極活物質4の上におく。

次にあらかじめ10wt%のカーボン粉を混合した重さ0.3gの陽極活物質用粉末を5トンの圧力でプレスして直径19.8mmの陽極活物質6のタブレットを形成し、これを固体電解質5のタブレットの上にくるように容器内に挿入した。その後接合面の密着性を向上させる目的で薄手のゴム袋を封止し、この状態で静水圧プレスにより100kg/cm²の圧力を加えた。つづいてカップ状のステンレス鋼製蓋7をかぶせて嵌合した後、10kgの荷重を加えた状態で、嵌合部をシーム溶接し密封する。

なお、陰極活物質挿入以後の製作工程はすべて乾燥アルゴン雰囲気中で実施した。

以上の工程によって製作した各電池の開路電圧と閉路電流の初期特性を第Ⅱ-1表第Ⅱ-2表に

- 18 -

第 II - 1 表

示す。なお、この表中の番号は第1表、第2表
の陽極活物質の番号と対応している。

以下余白



番 号	閉 路 電 圧 (ボルト)	閉 路 電 流 (ミリアンペア)
1-1	2.5	0.13
1-2	2.5	0.25
1-3	2.4	0.20
1-4	2.5	0.23
1-5	2.7	0.28
1-6	2.8	0.45
1-7	2.8	0.56
1-8	2.8	0.65
1-9	2.3	0.09
1-10	2.1	0.14
1-11	2.3	0.13
1-12	2.3	0.08
1-13	2.2	0.10
1-14	2.2	0.09
1-15	2.4	0.14
1-16	2.2	0.19
1-17	2.3	0.15
1-18	2.3	0.10
1-19	2.4	0.08
1-20	2.3	0.08
1-21	2.4	0.09
1-22	2.4	0.16
1-23	2.3	0.20
1-24	2.8	0.75
1-25	2.7	0.50
1-26	2.4	0.07
1-27	2.2	0.08
1-28	2.2	0.10

- 19 -

第 II - 2 表

番 号	開 放 電 圧 (ボルト)	短 絡 電 流 (ミリアンペア)
1	2.4	0.07
2	2.2	0.07
3	2.4	0.15
4	2.3	0.08

以下余白



- 20 -

これらの電池を5 μ Aの軽負荷で放電可能な全電力を計測した結果100~200Wh/kg程度のエネルギー密度を有しており、マンガン電池、水銀電池あるいは酸化銀電池のそれが20~100Wh/kg程度であるから本発明が極めて優れていることは明白である。また本実施例は陰極活物質がリチウム金属の場合についてのみ述べられていたが、ナトリウム、カリウムの場合にも同様な効果があることが認められた。

(III-A)

また電解質層5として反応生成物を利用した場合の一実施例について述べる。

セラミック銀リング1の下端面にステンレス鋼製底板3をシーム溶接するまでは、上記実施例と同様である。つぎに厚さ0.2mm直径20mmのリチウム金属を挿入し陰極活物質4とした。

次に、第1表、第2表から選ばれた有機物の粉末0.3gを金圧5トンの圧力でプレスして直径19.8mmの陽極活物質6のタブレットを形成し、これ容器内に挿入した後、接合面の密着性を向上させる目的で得手のゴム袋に入れ排気後ゴム袋を封

- 21 -

- 22 -

第Ⅲ-1表

陽極活物質No	開路電圧	閉路電流
1-1	2.4 V	8 μ A
1-2	2.4	32
1-3	2.3	9
1-4	2.3	10
1-5	2.6	35
1-6	2.7	42
1-7	2.8	54
1-8	2.7	46
1-9	2.3	12
1-10	2.0	14
1-11	2.3	11
1-12	2.0	8
1-13	2.1	15
1-14	2.2	16
1-15	2.0	9
1-16	2.1	10
1-17	2.2	12
1-18	2.1	11
1-19	2.2	17
1-20	2.1	13
1-21	2.0	10
1-22	2.4	23
1-23	2.3	16
1-24	2.8	75
1-25	2.6	46
1-26	2.3	15
1-27	2.1	16
1-28	2.2	10

- 23 -

止し、この状態で静水圧プレスにより100 kg/cm²の圧力を加えた。つづいて、カップ状ステンレス鋼製蓋7を覆せて嵌合した後、10 kgの荷重を加えた状態で嵌合部をシーム溶接し密封する。なお、陰極活物質挿入以後の製作工程はすべて乾燥アルゴン雰囲気中で実施した。以上の工程によって製作した各電池の開路電圧と閉路電流の初期値を第Ⅲ-1表、第Ⅲ-2表に示す。なお、これらの表中の番号は第1表、第2表の陽極活物質6の番号と対応している。

以上の実施例が示すように1, 4ベンキノン若しくはその誘導体又は1, 2ベンゾキノン若しくはその誘導体とリチウムとを組み合せのみで、特別の電解質を挿入することなく電池を構成することができる。すなわち、放電させることでアルカリ金属塩が界面に生成され、これが使れた固体電解質を形成することによる効果である。これらの電池を3 μ Aの経負荷で放電可能な全電力を計測した結果100~200 Wh/kg程度のエネルギー密度を有しており、マンガン電池、水銀電池、あるいは

- 25 -

第Ⅲ-2表

番号	開放電圧 (ボルト)	短絡電流 (ミリアンペア)
2-1	2.2	0.008
2-2	2.0	0.007
2-3	2.3	0.013
2-4	2.1	0.009

以下余白



- 24 -

は酸化銀電池のそれが20~100 Wh/kg程度であるから本発明が極めて優れていることは明白である。

また本実施例は陰極活物質がリチウム金属の場合についてのみ述べられていたがナトリウム、カリウムの場合にも同様な効果があることが認められた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による電池の実施例を説明するための断面図である。

1……セラミック製リング、2, 2'……コパー製リング、3……ステンレス鋼製底板、4……陰極活物質、5……電解質層(セパレータ)、6……陽極活物質、7……ステンレス鋼製蓋。

代理人・弁理士 内原 晋

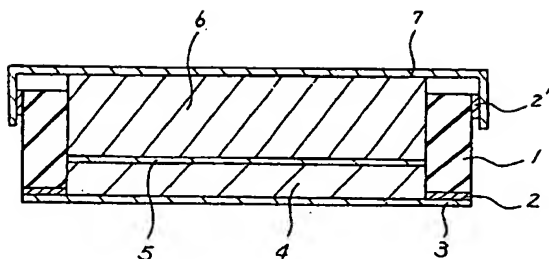


- 26 -

- 349 -

第 1 頁の続き

- ⑫発 明 者 松林寿夫
東京都港区芝五丁目33番 1 号日
本電気株式会社内
- ⑬発 明 者 田辺喜一
東京都港区芝五丁目33番 1 号日
本電気株式会社内
- ⑭発 明 者 河合淳
東京都港区芝五丁目33番 1 号日
本電気株式会社内



第 1 図